

日 本 国 特 許 庁 01.05.03  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

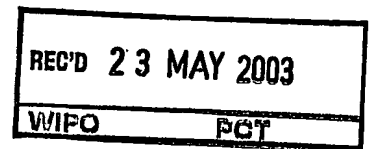
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 4月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-107408

[ST.10/C]: [JP2002-107408]

出 願 人  
Applicant(s): 旭化成株式会社

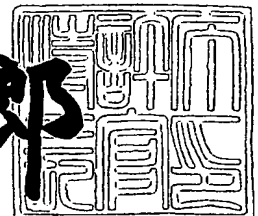


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3025161

【書類名】 特許願

【提出日】 平成14年 4月10日

【整理番号】 X14-411

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 9/00

【発明の名称】 変性重合体組成物

【請求項の数】 12

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

    【氏名】 松田 孝昭

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

    【氏名】 高山 茂樹

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

    【氏名】 白木 利典

【特許出願人】

    【識別番号】 000000033

    【氏名又は名称】 旭化成株式会社

    【代表者】 山本 一元

【代理人】

    【識別番号】 100094709

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

    【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性重合体組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記 a、b、c から選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分(1) 100重量部

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

補強性充填剤の少なくとも1種の成分(2) 0.5～300重量部

及び架橋剤成分(3) 0.01～20重量部

からなる変性重合体組成物。

【請求項2】 有機リチウム化合物を重合触媒として得た、下記 a、b、c から選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分(1)に、架橋剤成分(3)を、成分(1)に結合している官能基1当量あたり0.3～10モル反応させた二次変性重合体である成分(1') 100重量部、

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

及び

補強性充填剤の少なくとも1種の成分(2) 0.5～300重量部

からなる変性重合体組成物。

【請求項3】 成分(2)がシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分であり、しかも成分(3)

が成分（１）の官能基と反応性を有する架橋剤である請求項１に記載の変性重合体組成物。

【請求項４】成分（２）が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンからなる群から選ばれた少なくとも１種の成分であり、しかも成分（３）が二次変性前の変性重合体又はその水添物である成分（１）の官能基と反応性を有する架橋剤である請求項２に記載の変性重合体組成物。

【請求項５】成分（１）、成分（２）及び成分（３）を混練して得た請求項１または３に記載の変性重合体組成物。

【請求項６】成分（１'）と成分（２）を混練して得た請求項２または４に記載の変性重合体組成物。

【請求項７】有機シランカップリング剤を補強性充填剤に対して、０．１～３０重量％を含有する請求項１から６のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【請求項８】加硫剤で加硫してなる請求項１～７のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【請求項９】有機リチウム化合物を重合触媒として得た変性重合体又はその水添物（１）が、下記 a、b、c から選ばれる少なくとも１種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなり、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも１個有する原子団が少なくとも１個結合していることを特徴とする変性重合体又はその水添物である請求項１～８のいずれかに記載の変性重合体組成物。

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が５０重量％未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

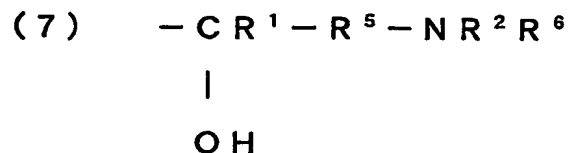
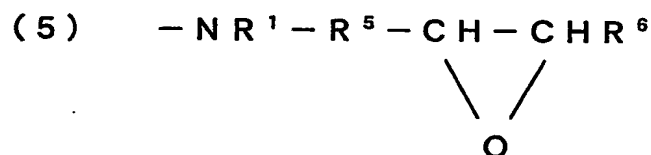
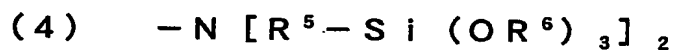
【請求項１０】官能基含有変性剤が、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも１個有する原子団が少なくとも１個結合されている変性重合体又はその水添物を生成する官能基を有する変性剤である請求項

1～9のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【請求項11】架橋剤成分(3)がカルボキシ基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する架橋剤である請求項1～10のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【請求項12】変性重合体又はその水添物である成分(1)が、下記式(1)～式(14)から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物である請求項1～11のいずれかに記載の変性重合体組成物。

【化1】

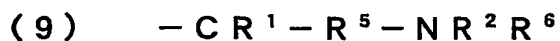


【化2】



|

OH



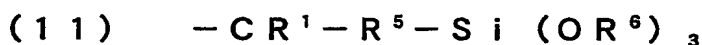
|

OH



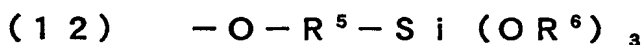
|

OH



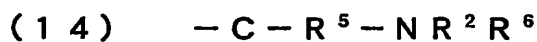
|

OH



||

O



||

O

(上式で、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。R<sup>5</sup>は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なおR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の炭化水素基、及びR<sup>5</sup>の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以

外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R 6は水素又は炭素数1～8のアルキル基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、補強性充填剤の分散性に優れ、機械強度、反発弾性等に優れた変性重合体組成物に関する。更に詳しくは、特定の官能基を含有する変性重合体又はその水添物と補強性充填剤の少なくとも1種の成分、及び特定の官能基を有する架橋剤からなる変性重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、タイヤトレッドゴム組成物において、従来のカーボンブラックに代わってシリカを使用する技術が注目されている。その代表的な技術は、例えばアメリカ特許5, 227, 425号公報に示され、特定構造のSBRにシリカを補強充填剤として使用し、ゴム組成物の混練条件を特定することによって、トレッドゴム組成物の省燃費性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスを向上させる方法が提案されている。

【0003】

しかしながら、例えばシリカは従来のカーボンブラックに比較してゴムとの親和性が劣るため、ゴム中への分散性が必ずしも良くなく、この分散性不良によって耐摩耗性の不足、強度特性の不足がおこりがちである。シリカの分散性を改良するために、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）ーテトラスルフィドに代表されるシランカップリング剤を使用し特定の温度条件において混練、さらに混練回数を増やしてシリカの分散を改良することが必要である。

【0004】

このような状況下において、ゴム中へのシリカの分散性を改良することことを目的として、ゴムの末端を種々のアルコキシシリル基によって変性する方法及びそれらを用いたシリカ配合ゴム組成物が、特開昭62-227908号公報、特開平8-53513号公報、特開平8-53576号公報、特開平9-2253



24号公報に提案されている。

さらにエポキシ化ポリマーを使用したシリカ配合組成物が、特開平9-118785号公報、特開平9-221429において提案されている。

さらに、特開平7-330959号公報には、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によってカップリングされた特定構造のSBRを使用したタイヤトレッド組成物が、工程加工性、転がり抵抗低減、耐ウエットスキッド性改善を目的として提案されている。

#### 【0005】

耐熱性、耐候性に優れた共役ジエン系重合体として、特開昭63-4157号公報に特定の官能基で変性された水素化重合体が開示されている。該特許には、カーボンと相互作用のある官能基を付与することでカーボン配合物の特性を改良する方法が記載されている。また、WO96/05250号公報に水素化されたゴムを用いたシリカ配合ゴム組成物が開示されている。しかしながら、タイヤの製造に適した水素化率の低いゴムを用いた組成物の提供を目的にしており、従って、耐熱性、耐候性の点で十分に改良されていないのが現状である。

#### 【0006】

また、特開平2-60948号公報に耐候性、耐熱性に優れたゴム組成物が開示されている。また、特開平3-74409号公報、特開平8-1227623号公報に水素化された変性重合体が開示されている。しかしながら、いずれの技術もシリカの分散性、補強性の点で不十分であり、加工性、低発熱性、耐摩耗性の点で劣るものとなる。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況下で、本発明は、共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素からなる重合体又はその水添物とシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンからなる群から選ばれた特定の補強性充填剤を用いた配合物において、加工性、機械強度、反発弾性等に優れたゴム組成物を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素からなる重合体又はその水添物と補強性充填剤の少なくとも1種の成分との組成物の特性改良について鋭意検討した結果、補強性充填剤の少なくとも1種の成分と特定の官能基を付与した重合体から成る組成物に特定の官能基を有する架橋剤を組み合わせることにより、機械強度や反発弾性等に優れた組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明は下記の通りである。

## 【0009】

1. 下記 a、b、c から選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分 (1)

100重量部

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

補強性充填剤の少なくとも1種の成分 (2)

0.5～300重量部

及び架橋剤成分 (3)

0.01～20重量部

からなる変性重合体組成物。

2. 有機リチウム化合物を重合触媒として得た、下記 a、b、c から選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分 (1) に、架橋剤成分 (3) を成分 (1) に結合されている官能基1当量あたり0.3～10モル反応させた二次変性重合体である成分 (1')

100重量部、

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

補強性充填剤の少なくとも1種の成分 (2)

0.5～300重量部

からなる変性重合体組成物。

3. 成分(2)がシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分であり、しかも成分(3)が成分(1)の官能基と反応性を有する架橋剤である上記1に記載の変性重合体組成物。

4. 成分(2)が、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分であり、しかも成分(3)が二次変性前の変性重合体又はその水添物である成分(1)の官能基と反応性を有する架橋剤である上記2に記載の変性重合体組成物。

#### 【0010】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で使用する成分(1)は、有機リチウム化合物を重合触媒として得た、下記a、b、cから選ばれる少なくとも1種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である。

a. 共役ジエン重合体

b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が50重量%未満である重合体

c. ビニル芳香族炭化水素重合体

本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に5～95重量%、より好ましくは10～90重量%、更に好ましくは15～85重量%である。本発明において、ビニル芳香族炭化水素含有量が5重量%未満の場合は実質的に共役ジエン重合体とみなし、ビニル芳香族炭化水素含有量が95重量%を超える場合は、実質的にビニル芳香族炭化水素重合体とみなす。共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布していてもよい。又、該重合体中には、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。

#### 【0011】

本発明で使用する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる変性重合体又はその水添物は、該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合（以後、重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量の割合をビニル芳香族炭化水素のブロック率という）が50重量%未満、好ましくは40重量%以下、更に好ましくは20重量%以下の重合体である。ブロック率が50重量%未満の場合、柔軟性の良好な組成物が得られる。

## 【0012】

ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法）により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量（但し、平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

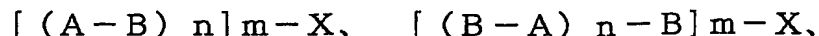
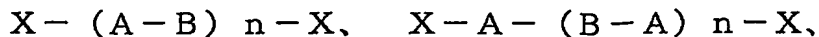
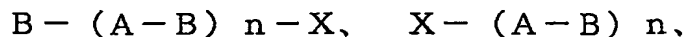
## 【0013】

ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量（重量%）

$$= (\text{水素添加前の重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの重量} / \text{水素添加前の重合体の重量}) \times 100$$

本発明において、水添反応前の変性重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として公知の方法で得られる重合体のリビング末端に、後述する変性剤を付加反応することにより得られ、例えば下記一般式で表されるような構造を有する。

## 【0014】





【0015】

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素重合体又はビニル芳香族炭化水素重合体セグメントであり、Bは共役ジエン重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体、或いは共役ジエン重合体セグメント又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体セグメントである。nは1以上の整数、好ましくは1～5の整数である。mは2以上の整数、好ましくは2～11の整数である。Xは、後述する官能基を有する原子団が結合している変性剤の残基を示す。Xを後述するメタレーション反応で付加させる場合は、A及び／又はBの側鎖に結合している。また、Xに複数結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっても良い。)

【0016】

本発明で使用する重合体は、上記一般式で表される重合体の任意の混合物でもよい。

本発明において、重合体中の共役ジエン部分のマイクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量は好ましくは5～90%、より好ましくは10～80%、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1,3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量は好ましくは3～80%、より好ましくは5～70%である。但し、重合体として水添物を使用する場合のマイクロ構造は、共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、1,2-ビニル結合量は好ましくは10～80%、更に好ましくは15～75%、特に好ましくは20～50%であり、共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合又は1,3-ブタジエンとイソプレンを併用した場合には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量は好ましくは5～70%、更に好ましくは10～50%であることが推奨される。

【0017】

なお、本発明においては、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合の合計量

(但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量)を以後ビニル結合量と呼ぶ。本発明において、共役ジエン重合体又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体、或いは共役ジエン重合体セグメント又は共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる共重合体セグメント中にビニル結合量が異なる部分がそれぞれ少なくとも1つ存在しても良い。例えばビニル結合量が25%以下、好ましくは10~23%の部分とビニル結合量が25%を超える部分、好ましくは28~80%の部分それぞれ少なくとも一つ存在しても良い。また、セグメントBを二つ以上有する重合体において、それぞれのセグメントBのビニル結合量は同一でも異なっても良い。

## 【0018】

本発明において、共役ジエンとは1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一つの重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。又、ビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、などがあるが、特に一般的なものとしてはスチレンが挙げられる。これらは一つの重合体の製造において一種のみならず二種以上を使用してもよい。

本発明において、共役ジエンとしてイソプレンと1, 3-ブタジエンを併用する場合、イソプレンと1, 3-ブタジエンの質量比は好ましくは95/5~5/95、より好ましくは90/10~10/90、更に好ましくは85/15~15/85である。特に、低温特性の良好な組成物を得る場合には、イソプレンと1, 3-ブタジエンの質量比は好ましくは49/51~5/95、より好ましくは45/55~10/90、更に好ましくは40/60~15/85であることが推奨される。イソプレンと1, 3-ブタジエンを併用すると高温での成形加工においても外観特性と機械的特性のバランス性能の良好な組成物が得られる。

## 【0019】

本発明において、重合体の製造に用いられる溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒が使用できる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。

#### 【0020】

又、重合体の製造に用いられる有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムなどが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を混合して使用してもよい。又、有機リチウム化合物は、重合体の製造において重合途中で1回以上分割添加してもよい。

#### 【0021】

本発明において、重合体の製造時重合速度の調整、重合した共役ジエン部分のミクロ構造の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸のカリウム塩又はナトリウム塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどが挙げられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、その他環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしては、トリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミドなどがある。

#### 【0022】

本発明において、重合体を製造する際の重合温度は、好ましくは-10～15

0℃、より好ましくは30～120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、好ましくは48時間以内であり、特に好適には0.5～10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないようにすることが好ましい。

#### 【0023】

本発明で用いる有機リチウム化合物を重合触媒として得た、変性重合体又はその水添物である成分(1)は、重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなり、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、シラノール基、アルコキシシラン、ハロゲン化ケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物である。

#### 【0024】

かかる官能基を有する原子団が結合している変性重合体又はその水添物を得る方法は、重合体のリビング末端との付加反応により、該重合体に前記の官能基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合されている変性重合体又はその水添物を生成する官能基を有する変性剤、あるいは該官能基を公知の方法で保護した原子団が結合している変性剤を付加反応させる方法により得ることができる。

#### 【0025】

他の方法としては、重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応(メタレーション反応)させ、有機アルカリ金属が付加した重合体に上記



の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させてもよい。変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

## 【 0 0 2 6 】

尚、本発明においては、重合体のリビング末端に変性剤を反応させる際に、一部変性されていない重合体が成分（１）の変性重合体に混在しても良い。成分（１）の変性重合体に混在する未変性の重合体の割合は、好ましくは 7 0 w t % 以下、より好ましくは 6 0 w t % 以下、更に好ましくは 5 0 w t % 以下であることが推奨される。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の変性重合体組成物においては、変性重合体又はその水添物に結合している原子団は前記の官能基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有するため、補強性充填剤の少なくとも 1 種の成分、特にシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物との親和性が高く、補強性充填剤の官能基間の化学的な結合や相互の官能基間での水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、また、本発明で規定する架橋剤との間に化学的な結合や物理的な親和力を生じて本発明が目的とする特性に優れた組成物を得ることができる。

## 【 0 0 2 8 】

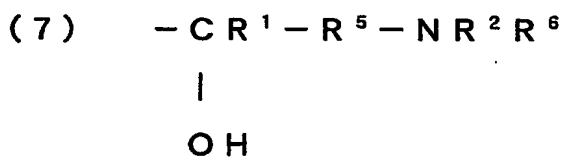
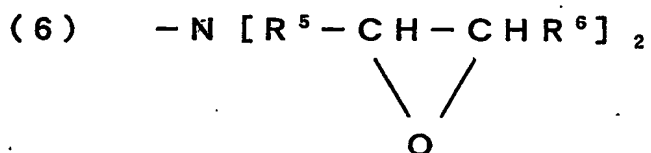
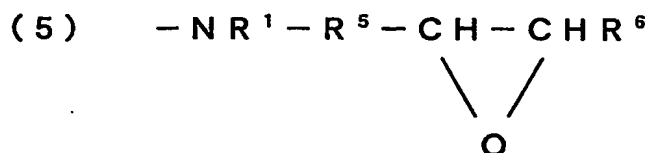
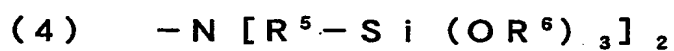
本発明で用いる成分（１）の変性重合体又はその水添物として特に好ましいものは、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合している変性重合体又はその水添物である。

## 【 0 0 2 9 】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団として好ましい原子団は、下記式（１）～式（１４）のような一般式で示されるものから選ばれる原子団が上げられる。

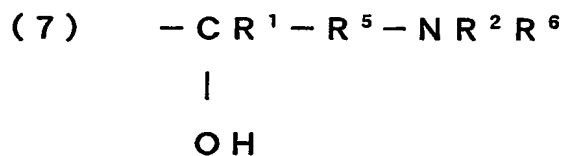
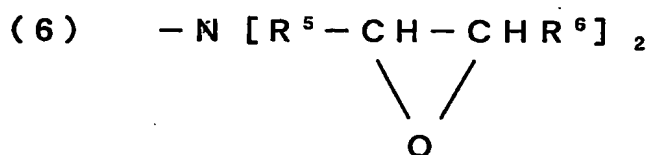
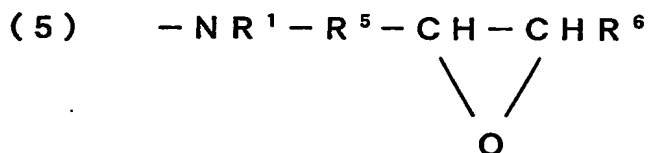
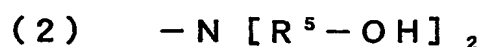
【0030】

【化3】



【0031】

## 【化 4】



## 【0032】

(上式で、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。R<sup>5</sup>は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なおR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の炭化水素基、及びR<sup>5</sup>の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。R<sup>6</sup>は水素又は炭素数1～8のアルキル基)

## 【0033】

本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシ

シラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性重合体又はその水添物を得るために使用される変性剤としては、下記のものが上げられる。

【0034】

例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジンである。

【0035】

また、 $\gamma$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシランである。

【0036】

さらに、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジブトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジフェノキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルエトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシ

ドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラン、トリス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) メトキシシランである。

【0037】

さらに、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-エチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-エチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジエチルエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルエトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルプロポキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジメチルフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-ジエチルメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル-メチルジイソプロペンオキシシランである。

## 【 0 0 3 8 】

さらに、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が結合している変性重合体を得られる。セグメントAとセグメントBを有する重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させる場合、重合体のリビング末端はセグメントAでもセグメントBのいずれでも良いが、機械強度や耐衝撃性等に優れた組成物を得るためにはセグメントAの末端に結合していることが好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

上記の変性剤の使用量は、重合体のリビング末端1当量に対して、0.5当量を超え、10当量以下、好ましくは0.7当量を超え、5当量以下、更に好ましくは1当量を超え、4当量以下で使用する事が推奨される。なお、本発明において、重合体のリビング末端の量は、重合に使用した有機リチウム化合物の量と該有機リチウム化合物に結合しているリチウム原子の数から算出しても良いし、得られた重合体の数平均分子量から算出しても良い。

## 【 0 0 4 1 】

本発明において、変性重合体の水添物は、上記で得られた変性重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラー型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公

報、特公平 1 - 5 3 8 5 1 号公報、特公平 2 - 9 0 4 1 号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物があげられる。

#### 【 0 0 4 2 】

チタノセン化合物としては、特開平 8 - 1 0 9 2 1 9 号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも 1 つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

#### 【 0 0 4 3 】

水添反応は好ましくは 0 ~ 2 0 0 °C、より好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 °C の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は、好ましくは 0 . 1 ~ 1 5 MP a、より好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 MP a、更に好ましくは 0 . 3 ~ 5 MP a が推奨される。また、水添反応時間は好ましくは 3 分 ~ 1 0 時間、より好ましくは 1 0 分 ~ 5 時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

#### 【 0 0 4 4 】

本発明に使用される変性重合体の水添物において、共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。重合体中の共役ジエン化合物に基づく不飽和二重結合の 7 0 % を超える、好ましくは 7 5 % 以上、更に好ましくは 8 5 % 以上、特に好ましくは 9 0 % 以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。一部のみを水添する場合には、水添率が 1 0 ~ 7 0 %、或いは 1 5 ~ 6 5 % 特に好ましくは 2 0 ~ 6 0 % にすることが好ましい。また、加硫特性の良好な加硫組成物を得る場合には、水素添加率は 9 8 % 以下、好ましくは 9 5 % 以下、更に好ましくは 9 0 % 以下であることが推奨される。

## 【0045】

更に、本発明では、水素添加重合体において、水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合の水素添加率が、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが、熱安定性に優れた組成物を得る上で推奨される。ここで、ビニル結合の水素添加率とは、重合体中に組み込まれている水素添加前の共役ジエンにもとづくビニル結合のうち、水素添加されたビニル結合の割合をいう。

## 【0046】

なお、重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下が推奨される。水添添加率は、核磁気共鳴装置（NMR）により知ることができる。

## 【0047】

本発明で使用する変性重合体又はその水添物の重量平均分子量は、変性重合体組成物の機械的強度等の点から3万以上、加工性の点から150万以下であることが好ましく、より好ましくは4万～100万、更に好ましくは5～80万である。また、分子量分布は1.05～6、好ましくは1.1～6、更に好ましくは1.55～5.0、特に好ましくは1.6～4である。分子量分布をかかるとの範囲にすることは、成分（1）と成分（2）との混合性や組成物の成形加工性の点で推奨される。

## 【0048】

本発明において、重合体中の共役ジエン化合物に基づくビニル結合量は、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて知ることができる。また水添率も、同装置を用いて知ることができる。重合体又はその水添物の重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めることができる。重合体の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができる。

## 【0049】



上記のようにして得られた変性重合体又はその水添物の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、変性重合体又はその水添物を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば重合後又は水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、変性重合体又はその水添物の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明で使用する変性重合体又はその水添物には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

## 【 0 0 5 0 】

本発明において特に好ましい変性重合体又はその水添物は、水添前の重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が 1 0 重量%未満、好ましくは 8 重量%以下の変性重合体又はその水添物が挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

また、本発明において特に好ましい変性重合体又はその水添物としては、GPC-FTIR測定で得られる分子量と末端メチル炭素原子の個数の関係が、次の式の関係を満たす変性重合体又はその水添物が挙げられる。

$$V_a - V_b \geq 0.03 V_c, \quad \text{好ましくは} \quad V_a - V_b \geq 0.05 V_c$$

(ここで、 $V_a$ はピークトップ分子量の 2 倍の分子量における重合体中の 1 0 0 0 個当たりの炭素原子中に含まれる末端メチル炭素原子の個数、 $V_b$ はピークトップ分子量の 1 / 2 の分子量における同個数、 $V_c$ はピークトップ分子量における同個数である。)

## 【 0 0 5 2 】

GPC-FTIRは、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ) の検出器としてFTIR (フーリエ変換赤外分光光度計) を使用したもので、分子量で分別した各フラクションのミクロ構造を測定することができる。末端メチル炭素原子の個数は、メチレン基に帰属される吸光度  $I(-CH_2-)$  < 吸収波数 :  $2925\text{ cm}^{-1}$  > とメチル基に帰属される吸光度  $I(-CH_3)$  < 吸収波数 :  $2960\text{ cm}^{-1}$  > の比、 $I(-CH_3) / I(-CH_2-)$  から求めることがで

きる。この方法は、例えば、NICOLET FT-IR CUSTOMER NEWSLETTERのVol. 2, No 2, 1994等に記載された方法である。

【0053】

また、本発明において特に好ましい変性重合体又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が50重量%以下、好ましくは40重量%以下、更に好ましくは35重量%以下の変性重合体又はその水添物が挙げられる。特に共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体においては、ビニル芳香族化合物の含有量は5～40重量%、好ましくは10～35重量%であることが推奨される。

【0054】

さらに、本発明において特に好ましい変性重合体又はその水添物は、ビニル芳香族炭化水素の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、好ましくは60重量%越え、88重量%以下であり、重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの含有量が40重量%以下、好ましくは10～40重量%の変性重合体又はその水添物が挙げられる。かかる変性重合体の水添物において特に好ましいものは、示差走査熱量測定法(DSC法)において、-50～100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しない水素添加物である。ここで、-50～100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しないとは、この温度範囲において結晶化に起因するピークが現れない、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においてもその結晶化による結晶化ピーク熱量が3 J/g未満、好ましくは2 J/g未満、更に好ましくは1 J/g未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いものである。

【0055】

次に本発明に使用される成分(2)は公知の補強性充填剤、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、種々の表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムやケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム等の合成ケイ酸塩、タルク、マイカ、クレイ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、天然ケイ酸、合成ケイ酸、

酸化チタン、酸化マグネシウム、アルミナ、カーボン等の少なくとも1種の成分である。

【0056】

好ましい補強性充填剤として、シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンが挙げられる。なお、上記補強性充填剤は、1種だけでなく2種以上併用することができる。

【0057】

本発明に用いるシリカ系無機充填剤とは化学式 $\text{SiO}_2$ 、又は $\text{Si}_3\text{Al}$ を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばシリカ、クレイ、タルク、マイカ、珪藻土、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。本発明においてはシリカ及びガラス繊維が好ましい。シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカーボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらは粒径が $0.01 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが好ましい。また本発明の組成物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に発揮するためには、平均分散粒子径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。本発明に用いる金属酸化物とは、化学式 $\text{MxOy}$ （Mは金属原子、x、yは各々1～6の整数）を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。

【0058】

本発明に用いる金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等、水和系無機充填材であり、中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

【0059】

本発明に用いるカーボンブラックとしては、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50mg/g以上、DBP吸油量が80ml/100gのカーボンブラックが好ましい。

## 【0060】

本発明において、成分(2)の補強性充填剤の配合量は、成分(1)の変性重合体100重量部に対し、0.5~300量部、好ましくは5~200重量部、更に好ましくは20~100量部である。成分(2)の配合量が0.5重量部未満の場合は補強性充填剤の添加効果が発現されず、一方300重量部を超えると補強性充填剤の分散性が劣り、加工性及び機械強度が劣るため好ましくない。

## 【0061】

本発明において、成分(3)の架橋剤は、変性重合体又はその水添物である成分(1)の末端官能基と反応性を有する官能基を有する架橋剤であり、特に好ましい架橋剤は変性重合体又はその水添物である成分(1)の末端官能基、及び成分(2)として用いた補強性充填剤の官能基と反応性を有する官能基を有する架橋剤である。成分(3)の架橋剤として好ましくいものは、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する架橋剤である。架橋剤の配合量は、成分(1)100重量部に対して、組成物の機械的強度や耐衝撃性の観点から0.01重量部以上であり、目的とする作用効果の観点から20重量部以下である。好ましくは0.02~10重量部、更に好ましくは0.05~7重量部である。

## 【0062】

成分(3)の架橋剤として具体的なものは、カルボキシル基を有する架橋剤としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。

酸無水物基を有する架橋剤としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキシテトラヒドロキシフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物などである。

## 【0063】

イソシアネート基を有する架橋剤としてはトルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナートなどである。アルコキシシランを有する架橋剤としてはビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン、エトキシシロキサンオリゴマーである。

## 【0064】

エポキシ基を有する架橋剤としてはテトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、ジグリシジルアニリン、エチレングリコールジグリシジル、プロピレングリコールジグリシジル、テレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレートなどである。

## 【0065】

特に好ましい架橋剤は、カルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその酸無水物、或いは酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を2個以上有する架橋剤であり、例えば無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トルイレンジイソシアナート、テトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等である。

## 【0066】

本発明においては、上記の成分(1)に成分(3)を予め反応させた二次変性重合体(本発明では成分(1')と規定)を成分(2)と配合して変性重合体組成物とすることができる。成分(1)に成分(3)を予め反応させる場合、成分(1)に結合されている官能基1当量あたり、成分(3)が0.3~10モル、好ましくは0.4~5モル、更に好ましくは0.5~4モルである。成分(1)と成分(3)を予め反応させる方法は、後述する溶融混練方法や各成分を溶媒等

に溶解又は分散混合して反応させる方法など上げられる。溶融混練方法の場合、混練温度は一般に、50～250℃、好ましくは80～230℃の範囲で行われる、また、各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法において、溶媒としては各成分を溶解又は分散するものであれば特に制限はなく、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素などの炭化水素系溶媒の他、含ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒などが使用できる。かかる方法において特に好ましい方法は、成分(1)を製造した溶液中に成分(3)を添加して反応させて成分(1')を得る方法が推奨される。反応させる温度は、一般に-10～150℃、好ましくは30～120℃である。反応に要する時間は条件によって異なるが、一般に3時間以内であり、好ましくは数秒～1時間である。

#### 【0067】

このようにして得られた成分(1')を成分(2)と配合して変性重合体組成物とする場合、成分(1') 100重量部に対して、更に成分(3)を0.01～20重量部配合することができる。

#### 【0068】

本発明においては、シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤は、成分(1)又は成分(1')と成分(2)の相互作用を緊密にするためのものであり、成分(1)又は成分(1')と成分(2)とにそれぞれ親和性あるいは結合性の基を有しているものである。

#### 【0069】

具体的には、ビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロピル]ーテトラスルフィド、ビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロピル]ージスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)ーエチル]ーテトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、

p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル、メチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等があげられる。

#### 【0070】

好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基又は／及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものであり、その例としてはビス-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド、ビス-〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-ジスルフィド、ビス-〔2-（トリエトキシシリル）-エチル〕-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。シランカップリング剤の配合量は、成分（2）の補強性充填剤に対して、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%である。シランカップリング剤の配合量が0.1重量%未満の場合には配合効果がなく、30重量%を超えてもそれ以上の改善効果は無い。

#### 【0071】

本発明において、成分（1）又は成分（1'）と成分（2）からなる組成物を加硫剤で加硫して加硫組成物とすることができる。加硫剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用され、硫黄化合物には、一塩化硫黄、

二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが含まれる。加硫剤の使用量は、通常は、成分（１）又は成分（１'）１００重量部に対し０．０１～２０重量部、好ましくは０．１～１５重量部の割合で用いられる。

#### 【００７２】

有機過酸化物としては、具体的には ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、２，５-ジメチル-２，５-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５-ジメチル-２，５-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-３、１，３-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-３，３，５-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-４，４-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、２，４-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどがあげられる。

#### 【００７３】

これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、２，５-ジメチル-２，５-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、２，５-ジメチル-２，５-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-３、１，３-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、１，１-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-３，３，５-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-４，４-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

#### 【００７４】

また加硫に際して、加硫促進剤として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系などが必要に応じた量で使用される。また、加硫助剤として、亜鉛華、ステアリン酸などが必要に応じた量で使用される。

#### 【００７５】



上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。これらの加硫促進剤の使用量は、通常は、成分(1)又は成分(1') 100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部の割合で用いられる。

## 【0076】

本発明では、加工性を改良するために、ゴム用軟化剤を配合することができる。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。

## 【0077】

本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

本発明におけるゴム用軟化剤の配合量は、成分(1)又は成分(1')の変性重合体100重量部に対して0~100重量部、好ましくは10~90重量部、更に好ましくは30~90重量部である。100重量部を超えるとブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがあり好ましくない。

## 【0078】

また本発明においては、本発明で規定する変性重合体とは異なる軟質エラストマーを成分（１）又は成分（１'）の変性重合体と組み合わせて使用することができる。軟質エラストマーとしては、共役ジエン系重合体またはその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物のランダム共重合体またはその水添物、共役ジエン系化合物とビニル芳香族化合物のブロック共重合体またはその水添物、非ジエン系重合体、天然ゴムがあげられる。具体的には、ブタジエンゴム又はその水素添加物、イソプレングム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンゴム又はその水素添加物、スチレンーブタジエンブロック共重合体又はその水素添加物、スチレンーイソプレンブロック共重合体又はその水素添加物等のスチレン系エラストマー、アクリロニトリルーブタジエンゴム又はその水素添加物等であり、

## 【 0 0 7 9 】

また、非ジエン系重合体としては、エチレンープロピレングム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブテンージエンゴム、エチレンーブテンゴム、エチエンーヘキセンゴム、エチレンーオクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレングム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴムなどがあげられる。また、これらの軟質エラストマーは、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 8 0 】

成分（１）又は成分（１'）に軟質エラストマーを組み合わせて使用する場合、これらの軟質エラストマーは、一般に変性重合体 1 0 0 重量部に対して、0 ～ 4 0 0 重量部、好ましくは 5 ～ 2 0 0 重量部、更に好ましくは 1 0 ～ 1 0 0 重量部の割合で使用される。

## 【 0 0 8 1 】

本発明の変性水添（共）重合体組成物は、通常実施される加硫方法で加硫され、例えば、1 2 0 ～ 2 0 0 ℃の温度で、好適には 1 4 0 ～ 1 8 0 ℃の温度で加硫

される。得られる変性水添(共)重合体組成物の加硫組成物は加硫物の状態でその性能を発揮する。

#### 【0082】

本発明においては、その他必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、酸化鉄等の顔料、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、パラフィン、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の軟化剤・可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、着色剤、その他添加剤或いはこれらの混合物等「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)などに記載されたものが挙げられる。

#### 【0083】

本発明の変性重合体組成物の製造方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダ、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においてはロール、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。

#### 【0084】

また本発明の変性重合体組成物を製造するにあたり、各成分の添加順序には制限が無く、全成分を一度に混合する方法、任意の成分を予備混合した後、残りの成分を添加する等の配合方法が採用できる。特に好ましい方法は成分(1)、成分(2)及び成分(3)を溶融混練する方法、または成分(1')と成分(2)を溶融混練する方法である。

#### 【0085】

本発明において、溶融混練温度は、成分（１）の変性重合体又はその水添物の熱劣化の点から、一般に50～350℃が好ましく、より好ましくは150～350℃、更に好ましくは180～330℃である。また、溶融混練時間（或いは溶融混練工程の平均滞留時間）は、混練度合い（分散性）や生産性、及び成分（１）の変性重合体またはその水添物や熱可塑性樹脂及びゴム状重合体等の劣化等の点から、一般に0.2～60分が好ましく、より好ましくは0.5～30分、更に好ましくは1～20分である。

#### 【0086】

##### 【発明の実施の形態】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、重合体及びその水添物の特性の測定は、次のようにして行った。

#### 【0087】

##### （１）スチレン含有量

紫外線分光光度計（日立UV200）を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

##### （２）ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法で測定した。

#### 【0088】

##### （３）ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）を用いて測定した。

##### （４）分子量

GPC（装置：島津製作所社製LC10、カラム：島津製作所社製Shimpack GPC805+GPC804+GPC804+GPC803）で測定した。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求

めた重量平均分子量である。

【0089】

(5) 未変性ブロック共重合体の割合

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに変性した成分が吸着する特性を応用し、変性重合体と低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液について、上記(4)で測定したクロマトグラム中の標準ポリスチレンに対する変性重合体の割合と、シリカ系カラムGPC〔装置はデュポン社製：Zorba x〕で測定したクロマトグラム中の標準ポリスチレンに対する変性重合体の割合を比較し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定した。未変性重合体の割合は、シリカカラムへ吸着しなかったものの割合である。

【0090】

また、組成物の各種測定は下記の測定に従った。

(1) バウンドラバー量：混練終了後、サンプリングした組成物0.2gを約1mm角に裁断してハリスかご（100メッシュ金網製）へ入れ重量測定。トルエン中に24時間浸漬後、重量を測定し、非溶解成分の量から、充填剤に結合したゴムの量を計算してバウンドラバー量とした。

(2) 配合物ムーニー粘度：ムーニー粘度計を使用し、JIS K 6300により、100℃で、予熱1分、2回転4分後の粘度を測定。ムーニー粘度が80を大幅の超える場合は加工性が劣る。ムーニー粘度が30以下では粘着が大きく加工しにくくなる。

【0091】

(3) 引張強度：JIS K 6251の引張試験法により測定。

(4) 反発弾性：JIS K 6255によるリュプケ式反発弾性試験法で、50℃の反発弾性を測定した。

(5) 発熱性（グッドリッチ発熱）：グッドリッチフレクソメーターを使用し、荷重24ポンド、変位0.225インチ、スタート温度50℃、回転数1800rpmの条件で試験を行い、20分後の上昇温度差にて表した。数値が小さいほど低発熱であり好ましい。

【0092】

(6) 圧縮永久歪み：J I S K 6 2 6 2 に従い 1 0 0 ℃、7 0 時間後の歪みを測定した。

(7) 粘弾性特性：粘弾性試験装置（レオメトリックス社製）にて、ねじり方式により、5 0 ℃で歪みを 0. 0 1 ~ 1 0 % まで変化させて貯蔵弾性率（ $G'$ ）を測定した。歪み 0. 1 % と歪み 1 0 % の貯蔵弾性率（ $G'$ ）の差を  $\Delta G'$  とした。値が小さいほどシリカの分散性が良い。

#### 【0 0 9 3】

##### 1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス（ $\eta$  5 - シクロペンタジエニル）チタニウムジ（p - トリル）4 0 ミリモルと分子量が約 1, 0 0 0 の 1, 2 - ポリブタジエン（1, 2 - ビニル結合量約 8 5 %）1 5 0 グラムを溶解した後、n - ブチルリチウム 6 0 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに n - ブタノール 4 0 ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。

#### 【0 0 9 4】

##### 2) 水添触媒 II

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス（ $\eta$  5 - シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド 1 0 0 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 2 0 0 ミリモルを含む n - ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。

#### 【0 0 9 5】

また、以下の実施例には、各成分として次のようなものを用いた。

##### (1) 変性重合体等

本発明で用いた変性重合体等は、以下の方法で調製した。

##### a. ポリマー 1

内容積が 1 0 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエンモノマーを 1 6 重量% の濃度で含有する n - ヘキサン溶液を 1 5 7 g / 分の供給速度で、重合開始剤として n - ブチルリチウムを 1 0 重量% の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 5. 3 g / 分の供給速度で、更に極性物質として N, N, N'

、N'-テトラメチルエチレンジアミンを10重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を4.5g/分の供給速度でそれぞれ供給し、86℃で連続重合した。次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、変性剤としてテトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（以後、変性剤M1と呼ぶ）を重合に使用したn-ブチルリチウム1当量に対して2当量反応させた。得られたポリマーを分析したところ、ブタジエン部のビニル結合含量は31重量%であった。

## 【0096】

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒Iをポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた重合体は、水添前の重合体のビニル結合量が約31%、水添添加率が83%、分子量が40万、分子量分布が1.9の変性水添重合体（ポリマー1）であった。

## 【0097】

## b. ポリマー2

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエン/スチレンの重量比が82/18のモノマーを16重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を157g/分の供給速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを10重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を3.9g/分の供給速度で、更に極性物質としてN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを10重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を3.2g/分の供給速度でそれぞれ供給し、86℃で連続重合した。

## 【0098】

次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（以後、変性剤M2と呼ぶ）を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モル反応させた。得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は18重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は30重量%であった。ブロッ

クスチレン量の分析値より、スチレンのブロックは存在していなかった。

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒 I をポリマー 1 0 0 重量部当たり T i として 1 0 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 7 M P a、温度 6 5 ° C で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 重量部添加した。

#### 【 0 0 9 9 】

得られた重合体は、水添前の重合体のビニル結合量が約 3 0 %、スチレン含量が 1 8 %、水添添加率が 8 2 %、分子量が 3 1 万、分子量分布が 2 . 1 の変性水添重合体 (ポリマー 2) であった。

#### 【 0 1 0 0 】

##### c. ポリマー 3

内容積が 1 0 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエンモノマーを 1 6 重量%の濃度で含有する n-ヘキサン溶液を 1 5 7 g / 分の供給速度で、重合開始剤として n-ブチルリチウムを 1 0 重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を 6 . 5 g / 分の供給速度で、更に極性物質として N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを 1 0 重量%の濃度で含有する n-ヘキサン溶液を 4 . 5 g / 分の供給速度でそれぞれ供給し、8 6 ° C で連続重合した。

#### 【 0 1 0 1 】

次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、変性剤 M 1 を重合に使用した n-ブチルリチウム 1 当量に対して 1 当量反応させた。得られたポリマーを分析したところ、スチレン含量が 1 8 %、ブタジエン部のビニル結合含量は 3 1 重量%であった。

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒 II をポリマー 1 0 0 重量部当たり T i として 1 0 0 p p m 添加し、水素圧 0 . 7 M P a、温度 6 5 ° C で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートを重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 3 重量部添加した。

#### 【 0 1 0 2 】



得られた重合体は、水添前の重合体のビニル結合量が31%、スチレン含量が18%、水添添加率が85%、分子量が31万、分子量分布が2.0の変性水添重合体（ポリマー3）であった。

## 【0103】

## d. ポリマー4

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、ブタジエンモノマーを16重量%の濃度3で含有するn-ヘキサン溶液を157g/分の供給速度で、重合開始剤としてn-ブチルリチウムを10重量%の濃度で含有するシクロヘキサン溶液を3.9g/分の供給速度で、更に極性物質としてN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを10重量%の濃度で含有するn-ヘキサン溶液を4.5g/分の供給速度でそれぞれ供給し、86℃で連続重合した。

## 【0104】

次に、連続重合で得られたリビングポリマーに、変性剤M1を重合に使用したn-ブチルリチウム1当量に対して1当量反応させた。得られたポリマーを分析したところ、スチレン含量が18%、ブタジエン部のビニル結合含量は30重量%であった。

次に、連続重合で得られたポリマーに、水添触媒IIをポリマー100重量部当たりTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

## 【0105】

得られた重合体は、水添前の重合体のビニル結合量が30%、スチレン含量が19%、水添添加率が87%、分子量が30万、分子量分布が2.0の変性水添重合体（ポリマー4）であった。

## 【0106】

## e. ポリマー5

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器に、415gのブタジエン、312gのスチレン、0.55gのN, N, N', N'-テトラメチルエ

チレンジアミン及び6 Lのn-ヘキサンからなる混合溶液を仕込み、その後0.8 gのn-ブチルリチウムを含むシクロヘキサン溶液（濃度20重量%）を添加して約70℃になるように温度を調整して重合させた。

重合途中、更にブタジエン73 gを含むn-ヘキサン溶液（濃度20重量%）を追添して重合を継続した。

## 【0107】

次に、上記のようにして得られたリビングポリマーに、変性剤M1を重合に使用したn-ブチルリチウム1当量に対して1.5当量反応させた。その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した。

得られた重合体は、ビニル結合量が31%、スチレン含量が39%、分子量が49万、分子量分布が1.3の変性重合体（ポリマー5）であった。

## 【0108】

## f. ポリマー6

ポリマー2に、該ポリマーに結合する官能基1当量あたり1モルの無水マレイン酸（以下、架橋剤D1と呼ぶ）を配合して、温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量1.7リットル）を使用し、充填率65%、ローター回転数66/77 rpmの条件で混練し、ポリマー2の二次変性重合体（ポリマー6）を得た。

## 【0109】

## g. ポリマー7

水添反応後のポリマー3の溶液に、該ポリマーに結合する官能基1当量あたり1モルの架橋剤D1を添加して反応させ、ポリマー3の二次変性重合体（ポリマー7）を得た。

## 【0110】

## 【実施例1】

外部より循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量1.7リットル）を使用し、充填率65%、ローター回転数66/77 rpmの条件で、ポリマー1を100重量部、シリカを40部、オイルを5部、架橋剤D1を0.05

重量部、有機シランカップリング剤（デグサ社製：S i 6 9）を 2 部、亜鉛華を 3 部、ステアリン酸を 2 部加え混練する。冷却後、7 0℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を加え、再度混練する。上記で得られた混練物を成型し、1 6 0℃で所定時間加硫プレスにて加硫し重合体組成物を得る。得られる重合体組成物の各種物性を測定する。得られる組成物は、良好なシリカの分散性を示し、優れた反発弾性、引張り強度を示す。

## 【 0 1 1 1 】

## 【実施例 2 ～ 4】

ポリマー 1 の代わりにポリマー 2、ポリマー 3、ポリマー 4 をそれぞれ用いて、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物を作成する。得られる組成物は、良好なシリカの分散性を示し、優れた反発弾性、引張り強度を示す。

## 【 0 1 1 2 】

## 【実施例 5】

外部より循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量 1. 7 リットル）を使用し、充填率 6 5 %、ローター回転数 6 6 / 7 7 r p m の条件で、ポリマー 5 を 1 0 0 重量部、シリカを 4 0 部、オイルを 5 部、有機シランカップリング剤（デグサ社製：S i 6 9）を 2 部、亜鉛華を 3 部、ステアリン酸を 2 部、加え混練する。冷却後、7 0℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を加え、再度混練する。上記で得られた混練物を成型し、1 6 0℃で所定時間加硫プレスにて加硫し重合体組成物を得る。得られる重合体組成物の各種物性を測定する。得られる組成物は、良好なシリカの分散性を示し、優れた反発弾性、引張り強度を示す。

## 【 0 1 1 3 】

## 【実施例 6】

ポリマー 6 の代わりにポリマー 7 を用いて、実施例 5 と同様の方法で重合体組成物を作成する。良好なシリカの分散性を示し、優れた反発弾性、引張り強度を示す。

## 【 0 1 1 4 】

## 【発明の効果】

特定の変性重合体と補強性充填剤からなる本発明の組成物は、機械強度、反発弾性、低発熱性等に優れ、しかも加工性に優れることから、その特徴を生かして加硫組成物の形態で防振ゴム、ベルト、工業用品、はきもの、発泡体、タイヤ用途などに用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】加工性を損なうことなく、機械強度や反発弾性等に優れたゴム状重合体組成物を提供すること。

【解決手段】有機リチウムを重合触媒として得た、下記 a、b、c の少なくとも 1 種の重合体のリビング末端に官能基含有変性剤を付加反応させてなる変性重合体又はその水添物である成分 (1) 100 重量部 {a. 共役ジエン重合体、 b. 共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなる重合体であり、しかも該重合体中の全ビニル芳香族炭化水素含有量に対するビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの割合が 50 重量%未満である重合体、 c. ビニル芳香族炭化水素重合体}

補強性充填剤の少なくとも 1 種の成分 (2) 0.5～300 重量部及び成分 (1) の官能基と反応性を有する架橋剤成分 (3) 0.01～20 重量部からなる変性重合体組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成株式会社